

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 9 - 1 7 3 5 0 4

(43) 公開日 平成9年(1997)7月8日

(51) Int. Cl. °	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
A 6 3 B	37/00		A 6 3 B 37/00	L
C 0 8 L	23/26	L D P	C 0 8 L 23/26	L D P
	33/06	L J B	33/06	L J B

審査請求 未請求 請求項の数 8 F D (全 1 4 頁)

(21) 出願番号 特願平 7 - 3 5 0 1 5 6

(22) 出願日 平成7年(1995)12月22日

(71) 出願人 000183233
住友ゴム工業株式会社
兵庫県神戸市中央区脇浜町3丁目6番9号

(72) 発明者 矢吹 芳計
福島県白河市字北真舟151 東北電力北真舟第2社宅102号

(72) 発明者 加藤 聡
福島県白河市字蛇石165 住友ゴム社宅202号

(72) 発明者 佐野 喜則
福島県白河市字北真舟151 東北電力北真舟第1社宅101号

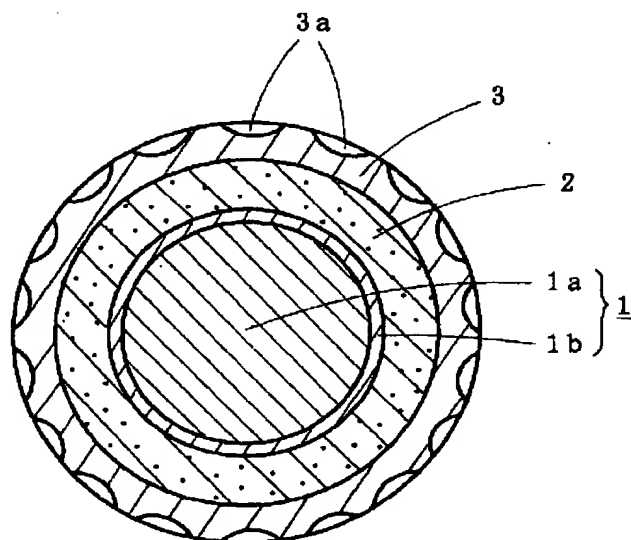
(74) 代理人 弁理士 三輪 鐵雄

(54) 【発明の名称】 ゴルフボール

(57) 【要約】

【課題】 フィーリング（打球感）やコントロール性が優れ、かつ飛行性能、耐久性、耐カット性などが優れ、安全性においても問題のないゴルフボールを提供する。

【解決手段】 固形センター、糸ゴム層およびカバーを有するゴルフボールにおいて、固形センターを、油状物質を含有するゴム組成物の加硫成形物からなる内核ゴム部と上記内核ゴム部の油状物質のブリードを防止するために上記内核ゴム部の周囲を被覆する耐油性物質からなる被覆層とで構成し、上記カバーの基材樹脂をアイオノマー樹脂を主成分とし、かつカバーを構成するカバー用組成物の曲げ剛性率を70～280MPaにする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 固形センター、糸ゴム層およびカバーを有するゴルフボールであって、

上記固形センターが、油状物質を含有するゴム組成物の加硫成形物からなる内核ゴム部と、上記内核ゴム部の油状物質のブリードを防止するために上記内核ゴム部の周囲を被覆する耐油性物質からなる被覆層とで構成され、上記カバーの基材樹脂がアイオノマー樹脂を主成分とし、カバーを構成するカバー用組成物の曲げ剛性率が70～280MPaであることを特徴とするゴルフボール。

【請求項2】 アイオノマー樹脂が、エチレンとアクリル酸またはメタクリル酸との共重合体中のカルボキシル基の少なくとも一部を金属イオンで中和したもの、および／またはエチレンとアクリル酸またはメタクリル酸と α 、 β -不飽和カルボン酸エステルとの三元共重合体中のカルボキシル基の少なくとも一部を金属イオンで中和したものである請求項1記載のゴルフボール。

【請求項3】 カバー用組成物の硬度がショアーD硬度で40～60である請求項1または2記載のゴルフボール。

【請求項4】 カバーの基材樹脂が、アイオノマー樹脂のみである請求項1または2記載のゴルフボール。

【請求項5】 アイオノマー樹脂の α 、 β -不飽和カルボン酸の量が5～30重量%である請求項2記載のゴルフボール。

【請求項6】 カバーの基材樹脂が、アイオノマー樹脂とグリシジル基変性熱可塑性エラストマーとの加熱混合物である請求項1または2記載のゴルフボール。

【請求項7】 カバーの基材樹脂が、アイオノマー樹脂と無水マレイン酸変性熱可塑性エラストマーとグリシジル基変性熱可塑性エラストマーとの加熱混合物である請求項1または2記載のゴルフボール。

【請求項8】 カバーの基材樹脂が、アイオノマー樹脂と、エチレンと不飽和カルボン酸エステルと不飽和カルボン酸の三元共重合体との加熱混合物である請求項1または2記載のゴルフボール。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ゴルフボールに関し、さらに詳しくは、糸巻きゴルフボール特有の優れたフィーリング（打球感）やコントロール性を有し、かつ飛行性能、耐久性、耐カット性が優れ、安全性においても問題のないゴルフボールに関する。

【0002】

【従来の技術】 糸巻きゴルフボールの基本的構成は、固体のゴムからなる固形センターまたは液体をゴムで被覆した液体センターの周囲に糸ゴムを巻き付けて糸ゴム層を形成し、その糸ゴム層の周囲をカバーで被覆したものである。

【0003】 この糸巻きゴルフボールにおいて、上級者やプロ用として、バラタカバー／液体センターを用いたものが広く使用されており、フィーリングやコントロール性において優れた性能を示している。しかしながら、飛行性能においては、アイオノマー樹脂カバー／固形センター系のものより劣り、また耐カット性、耐久性も劣っている。さらに、液体センターの場合、製造工程が複雑である上に、カッターなどでボールを切断した場合、内部の液体が周囲に飛散し、それが目に入った場合には、失明するおそれがあった。

【0004】 そこで、それを避けるため、バラタカバー／固形センター系にすれば、製造工程の複雑さや安全性の問題は解決するものの、液体センター系のものに比べて、スピン量が増加しすぎ、打出角も小さいため、飛距離の低下が大きくなるという問題があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記のような従来の糸巻きゴルフボールにおける問題点を解消し、バラタカバー／液体センター系の糸巻きゴルフボール同様の優れたフィーリングやコントロール性を有し、そのバラタカバー／液体センター系のものよりも飛行性能、耐久性、耐カット性が優れ、安全性においても問題のないゴルフボールを提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意研究を重ねた結果、固形センター、糸ゴム層およびカバーを有するゴルフボールにおいて、固形センターを、油状物質を含有するゴム組成物の加硫成形物からなる内核ゴム部と上記内核ゴム部の油状物質のブリードを防止するために上記内核ゴム部の周囲を被覆する耐油性物質からなる被覆層とで構成し、上記カバーの基材樹脂をアイオノマー樹脂を主成分とし、かつカバーを構成するカバー用組成物の曲げ剛性率を70～280MPaにするとときは、優れたフィーリングやコントロール性を有し、かつ飛行性能、耐久性、耐カット性が優れ、しかも安全性においても問題のないゴルフボールが得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】 本発明において、固形センターの内核ゴム部を形成するためのゴム組成物の基材ゴムとしては、硫黄加硫または過酸化合物加硫が可能なゴムであればいずれでもよく、例えば、ポリブタジエンゴム（BR）、天然ゴム（NR）、エチレンプロピレンジエンゴム（EPDM）、ポリノルボルネンゴムなどが好適に使用できる。また、スチレン系、エチレン系、ウレタン系の熱可塑性ゴムも用いることができる。これらのゴムは、いずれの場合も、特定の油状物質との相溶性に優れ、油状物質をできるだけ高充填することができ、しかも、油状物質がゴム中に均一に分散された状態で加硫成形されたときに適度な反撥弾性を有するゴムであることが好ましい。

【0008】油状物質は、特に限定されることなく各種のものを使用することができるが、室温で流動性または半固形状を呈する物質で、できるだけ揮発性の少ないものが好ましい。特に、上記基材ゴムとの相溶性が優れ、基材ゴム中に均一に混合されて基材ゴムの有する反撥弾性を著しく損なわないか、あるいは逆に、反撥弾性の低い基材ゴムに対しては、混合することによって適度な反撥弾性を付与し得る油状物質であることが好ましい。そのような油状物質としては、例えば、次のものが挙げられる。

【0009】(1) 石油系配合油：ゴムの伸展油としてよく使用されるもので、芳香族環、ナフテン環、パラフィン鎖の含有量によって以下のように分類される。

【0010】(i) パラフィン系油：パラフィン鎖を50%以上含む。

(ii) ナフテン系油：ナフテン環炭素を30~45%含む。

(iii) 芳香族（アロマティック）系油：芳香族炭素を35%以上含む。

【0011】(2) 可塑剤：ジブチルフタレート（DBP）、ジオクチルフタレート（DOP）などのフタレート系、ジオクチルアジペート（DOA）などのアジペート系、ジオクチルセバケート（DOS）などのセバケート系、トリクレジルホスフェート（TCP）などのホスフェート系、アジピン酸系ポリエステルなどが挙げられる。

【0012】(3) サブ（ファクチス）：植物油などを硫黄または塩化硫黄で加硫したもので、鉛サブ、黒サブ、ブラウンサブなどが挙げられる。

【0013】(4) アルキルベンゼン：1-ドデシル-4-ヘキシルベンゼン、1-ドデシル-3-ヘキシルベンゼン、1,3,5-メチレン、1,2,3-ヘミメリテンなどが挙げられる。

【0014】(5) 液状ゴム：液状ポリブタジエン、液状ポリイソプレンなどが挙げられる。これらの油状物質は単独で用いてもよいし、また2種以上混合して用いてもよい。

【0015】油状物質と基材ゴムとの組み合わせは、油状物質の基材ゴムに対する相溶性を考慮して決定することが好ましい。好適な組み合わせの代表的な例としては、例えば、ポリブタジエンゴム、天然ゴムなどとナフテン系油または芳香族系油、エチレンプロピレンジエンゴムとパラフィン系油、ポリノルボルネンゴムとナフテン系油、芳香族系油、可塑剤、アルキルベンゼン、パラフィン系油など、ウレタンゴムと可塑剤、サブなどが挙げられる。

【0016】油状物質の配合量は、基材ゴム100重量部に対して30~500重量部程度が好ましく、特に50~400重量部が好ましい。油状物質の配合量が基材ゴム100重量部に対して30重量部少ない場合は、ス

ビンの増加を抑制する効果が充分に得られなくなるおそれがあり、また油状物質の配合量が基材ゴム100重量部に対して500重量部より多くなると、油状物質と基材ゴムとの組み合わせによっては油状物質を基材ゴム中に充分に混合することができなくなるおそれがある。

【0017】本発明において、内核ゴム部の形成にあたって使用されるゴム組成物には、上記の基材ゴムと油状物質以外にも、例えば、比重調節剤としての充填剤（例えば、硫酸バリウムなど）、補強剤（例えば、含水ケイ酸、カーボンブラックなど）、粘着付与剤としての加工助剤、酸化防止剤なども含有させることができる。そして、加硫成形物にするために、硫黄加硫を行う場合には、硫黄、酸化亜鉛、ステアリン酸、加硫促進剤、ステアリン酸亜鉛などを加硫系薬品として加え、また、過酸化加硫（架橋）を行う場合は、有機過氧化物（例えば、ジクミルパーオキシド、1,1-ジ-tert-ブチルパーオキシ-3,3,5-トリメチルシクロヘキサノールなど）、活性剤（例えば、ステアリン酸亜鉛など）、酸化亜鉛、共架橋剤（例えば、アクリル酸亜鉛、メタクリル酸亜鉛、N,N'-m-フェニレンジマレイミドなど）などを適量加えて、加硫可能な内核ゴム部用ゴム組成物とされる。

【0018】本発明では、上記の油状物質を含有する内核ゴム部の周囲を耐油性物質からなる被覆層で被覆することによって固形センターを作製する。この内核ゴム部を被覆する被覆層を構成する耐油性物質としては、内核ゴム部に含有されている油状物質のブリードを防止できるものであれば特に限定されることなく種々のものを使用することができるが、一般的には可撓性を有する耐油性物質、具体的には熱可塑性樹脂や耐油性ゴムなどがその主材として使用される。

【0019】このような耐油性物質の主材として使用される熱可塑性樹脂や耐油性ゴムの代表的な例としては、例えば、アイオノマー樹脂、アクリロニトリルブタジエンゴム（NBR）、クロロプレンゴム（CR）、ウレタンゴム、フルオロシリコンゴムなどが挙げられる。これらは、内核ゴム部の物性をできるだけ低下させることなく被覆することができるという点で好ましい。そして、この耐油性物質からなる被覆層の厚みは、特に限定されることはないが、通常0.01~5mm、特に0.1~2mmが好ましい。

【0020】上記耐油性物質からなる被覆層を耐油性ゴムを主材として形成する場合、その被覆層形成用のゴム組成物が調製されるが、そのゴム組成物の調製にあたっては、その主材となる耐油性ゴムに、前記内核ゴム部用のゴム組成物の調製時と同様に、充填剤、補強剤、加工助剤、酸化防止剤などや、硫黄、酸化亜鉛、ステアリン酸、加硫促進剤などの加硫系薬品が適宜配合され、被覆層形成時の成形工程で加硫される。

【0021】本発明において、固形センターの作製は、

例えば、内核ゴム部用のゴム組成物を金型に充填して圧縮成形するか、あるいは射出成形などにより、あらかじめ内核ゴム部を成形しておき、その後、内核ゴム部の周囲に耐油性物質からなる被覆層を形成することによって行われ、それによって所望とする固形センターが得られる。

【0022】そして、上記耐油性物質による被覆層の形成にあたっては、例えば、あらかじめ耐油性物質でハーフシェルを成形しておき、その一対のハーフシェルを内核ゴム部に被せ、金型で圧縮成形するか、あるいは射出成形により耐油性物質を直接内核ゴム部の周囲に被覆する方法が採用される。

【0023】さらに、他の被覆方法としては、アクリロニトリルブタジエンゴム、クロロプレンゴム、ウレタンゴム、フルオロシリコーンゴムなどの耐油性ゴムからなる糸ゴムを内核ゴム部の周囲に巻き付ける方法、あるいは上記の糸ゴムを内核ゴム部の周囲に巻き付けた後、それらの耐油性ゴムのラテックス中に浸漬し、ラテックスを加硫する方法などが挙げられる。

【0024】本発明において、固形センターは、適度な反撥弾性がないと、ボール打撃時の初速が低くなり、飛距離が出なくなるので、この固形センターの反撥弾性としては、23℃で254cm(100インチ)の高さからコンクリートブロックなどの剛性平面上に落下させた時のはね返り高さで表すと、そのはね返り高さが70cm以上であることが好ましい。固形センターの反撥弾性がこれより低い場合は、ボールの初速が低くなりすぎて、本発明の固形センターとしての効果が充分に発現できなくなるおそれがある。

【0025】また、本発明の固形センターは、500gの荷重負荷時の歪が0.5mm以上、特に1~5mmであることが好ましい。固形センターの500g荷重負荷時の歪が上記範囲より小さい場合は、固形センターが硬いということを示しており、そのため、打球時のスピニングが多くなるとともに、打球時のフィーリングが悪くなる傾向がある。

【0026】本発明において、固形センターの外径は23~36mm、特に26~34mmが好ましい。固形センターの外径が23mmよりも小さい場合は、スピニングが大きく、打出角が小さくなって、飛距離が低下し、逆に固形センターの外径が36mmより大きくなると、糸ゴム層が薄くなってボールに所定の硬さが得られなくなり、飛距離が低下したり、フィーリングが悪くなるおそれがある。

【0027】糸ゴム層は、上記固形センターの周囲に糸ゴムを延伸状態で巻き付けることによって形成され、上記固形センターとこの糸ゴム層とでいわゆる糸巻きコアが形成される。

【0028】上記糸ゴム層形成のための糸ゴムとしては、従来から使用されているものと同様のものを用いる

ことができ、例えば、天然ゴムまたは天然ゴムと合成ポリイソプレンとの混合物に老化防止剤、加硫促進剤、硫黄などを配合したゴム組成物を加硫することによって得られたものを用いることができる。

【0029】本発明において、カバーの基材樹脂としては、アイオノマー樹脂を主成分として用いる。このカバーの基材樹脂の主成分として用いるアイオノマー樹脂としては、例えば、 α -オレフィンと炭素数3~8の α 、 β -不飽和カルボン酸との共重合体中のカルボキシル基の少なくとも一部を金属イオンで中和して得られるものや、 α -オレフィンと炭素数3~8の α 、 β -不飽和カルボン酸と炭素数2~22の α 、 β -不飽和カルボン酸エステルとの三元共重合体中のカルボキシル基の少なくとも一部を金属イオンで中和して得られるものなどが挙げられる。

【0030】そして、それらのアイオノマー樹脂における共重合成分の組成比としては、アイオノマー樹脂のベースポリマーが α -オレフィンと炭素数3~8の α 、 β -不飽和カルボン酸との共重合体系の場合、 α -オレフィンが70~90重量%で、炭素数3~8の α 、 β -不飽和カルボン酸が10~30重量%であることが好ましく、ベースポリマーが α -オレフィンと炭素数3~8の α 、 β -不飽和カルボン酸と炭素数2~22の α 、 β -不飽和カルボン酸エステルとの三元共重合体系の場合、 α -オレフィンが70~85重量%で、炭素数3~8の α 、 β -不飽和カルボン酸が5~20重量%で、炭素数2~22の α 、 β -不飽和カルボン酸エステルが10~25重量%であることが好ましい。

【0031】上記の α -オレフィンとしては、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテンなどが用いられ、特にエチレンが好ましく、炭素数3~8の α 、 β -不飽和カルボン酸としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、マレイン酸、クロトン酸などが用いられ、特にアクリル酸、メタクリル酸が好ましい。また、炭素数2~22の不飽和カルボン酸エステルとしては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、マレイン酸などのメチル、エチル、プロピル、*n*-ブチル、イソブチルエステルなどが用いられ、特にアクリル酸エステル、メタクリル酸エステルが好ましい。

【0032】そして、上記 α -オレフィンと炭素数3~8の α 、 β -不飽和カルボン酸との共重合体または α -オレフィンと炭素数3~8の α 、 β -不飽和カルボン酸と炭素数2~22の α 、 β -不飽和カルボン酸エステルとの三元共重合体中のカルボキシル基の少なくとも一部を中和する金属イオンとしては、例えば、ナトリウムイオン、リチウムイオン、亜鉛イオン、マグネシウムイオン、カリウムイオンなどが挙げられる。

【0033】上記のようなアイオノマー樹脂の具体例を商品名で例示すると、例えば、三井デュポンポリケミカル(株)から市販されているアイオノマー樹脂として

は、ハイミラン1605 (Na)、ハイミラン1707 (Na)、ハイミランAM7318 (Na)、ハイミラン1706 (Zn)、ハイミランAM7315 (Zn)、ハイミランAM7317 (Zn)、ハイミランAM7311 (Mg)、ハイミランMK7320 (K) や、三元共重合体系アイオノマー樹脂としてのハイミラン1856 (Na)、ハイミラン1855 (Zn)、ハイミランAM7316 (Zn) などが挙げられる。米国デュポン社から市販されているアイオノマー樹脂としては、サーリン8920 (Na)、サーリン8940 (Na)、サーリンAD8512 (Na)、サーリン9910 (Zn)、サーリンAD8511 (Zn)、サーリン7930 (Li)、サーリン7940 (Li) や、三元共重合体系アイオノマー樹脂としてのサーリンAD8265 (Na)、サーリンAD8269 (Na) などが挙げられる。エクソン化学社から市販されているアイオノマー樹脂としては、アイオテック7010 (Zn)、アイオテック8000 (Na) などが挙げられる。なお、上記アイオノマー樹脂の商品名の後の括弧内に記載したNa、Zn、K、Li、Mgなどは、それらの中和金属イオン種を示している。また、本発明において、アイオノマー樹脂としては、上記例示の一価の金属イオンで中和したアイオノマー樹脂と二価の金属イオンで中和したアイオノマー樹脂とを2種以上混合して用いてもよい。

【0034】本発明において、カバーの基材樹脂は、アイオノマー樹脂のみでもよいが、アイオノマー樹脂とグリシジル基変性熱可塑性エラストマーとの加熱混合物、アイオノマー樹脂と無水マレイン酸変性熱可塑性エラストマーとグリシジル基変性熱可塑性エラストマーとの加熱混合物、アイオノマー樹脂と、エチレンと不飽和カルボン酸エステルと不飽和カルボン酸の三元共重合体との加熱混合物などであってもよい。

【0035】上記のグリシジル基変性熱可塑性エラストマーとしては、例えば、住友化学工業(株)より「ボンドファースト(BONDFAST)」の商品名で市販されているエチレン-グリシジルメタクリレート共重合体、エチレン-グリシジルメタクリレート-メチルアクリレート三元共重合体、エチレン-グリシジルメタクリレート-酢酸ビニル三元共重合体、また旭化成工業(株)より「タフテックZ514」、「タフテックZ513」などの商品名で市販されているスチレン-ブタジエンスチレンブロック共重合体水素添加物のグリシジルメタクリレート付加物、また米国のデュポン社より「Elvaloy-A5」の商品名で市販されているエチレン-アクリル酸エステル-グリシジルメタクリレートの三元共重合体などが挙げられる。

【0036】無水マレイン酸変性熱可塑性エラストマーとしては、例えば、旭化成工業(株)より「タフテックMシリーズ」の商品名で市販されている水素添加したスチレン-ブタジエンスチレンブロック共重合体の無水

マレイン酸付加物、また住友化学工業(株)より「ボンダイ」の商品名で市販されているエチレン-エチルアクリレート-無水マレイン酸三元共重合体、三井デュポンポリケミカル(株)より「ARシリーズ」の商品名で市販されているエチレン-エチルアクリレート共重合体の無水マレイン酸によるグラフト変性物などが挙げられ、これらには種々のグレードのものがある。

【0037】また、エチレンと不飽和カルボン酸エステルと不飽和カルボン酸との三元共重合体としては、例えば、三井デュポンポリケミカル(株)より「ニュークレルAN4212C」、「ニュークレルN0805J」などの商品名で市販されているエチレン-イソブチルアクリレート-メタクリル酸三元共重合体などが挙げられる。

【0038】上記のグリシジル基変性熱可塑性エラストマー、無水マレイン酸変性エラストマー、エチレンと不飽和カルボン酸エステルと不飽和カルボン酸との三元共重合体などは、アイオノマー樹脂と加熱混合し、その混合物を主成分とするカバー用組成物の曲げ剛性率を70~280MPaとするためには、JIS-A硬度で30~90またはショアD硬度で5~45であることが好ましい。

【0039】本発明において、カバーの基材樹脂としてアイオノマー樹脂とグリシジル基変性熱可塑性エラストマーとの加熱混合物を用いる場合は、両者の混合により、グリシジル基変性熱可塑性エラストマー中のグリシジル基がアイオノマー樹脂中の遊離カルボキシル基と反応し、界面に軟質のブロックコポリマーまたはグラフトコポリマーが生成し、これらのコポリマーが混練時の剪断力によってアイオノマー樹脂のマトリックス中に均一に微分散され、アイオノマー樹脂が軟質化されるので、アイオノマー樹脂の有する優れた飛行性能(反撥性能)や耐カット性などの低下が抑制されて、フィーリングやコントロール性が優れ、かつ飛行性能、耐カット性などが優れたゴルフボールが得られるようになる。

【0040】また、カバーの基材樹脂としてアイオノマー樹脂と無水マレイン酸変性熱可塑性エラストマーとグリシジル基変性熱可塑性エラストマーとの加熱混合物を用いる場合は、それらの混合により、グリシジル基変性熱可塑性エラストマー中のグリシジル基がアイオノマー樹脂中の遊離カルボキシル基および無水マレイン酸変性熱可塑性エラストマー中の無水マレイン酸と反応し、上記と同様にグリシジル基変性熱可塑性エラストマーや無水マレイン酸などの軟質成分がアイオノマー樹脂のマトリックス中に均一に微分散され、アイオノマー樹脂が軟質化されるので、アイオノマー樹脂の有する優れた飛行性能(反撥性能)や耐カット性などの低下が抑制されて、フィーリングやコントロール性が優れ、かつ飛行性能、耐カット性などが優れたゴルフボールが得られるようになる。

【0041】そして、カバーの基材樹脂としてアイオノマー樹脂と、エチレンと不飽和カルボン酸エステルと不飽和カルボン酸の三元共重合体との加熱混合物を用いる場合は、それらの混合により、三元共重合体中の不飽和カルボン酸の一部がイオン化され、上記同様にアイオノマー樹脂の軟質化が行われ、フィーリングやコントロール性が優れ、かつ飛行性能、耐カット性などが優れたゴルフボールが得られるようになるようになる。

【0042】上記のように、アイオノマー樹脂に他の樹脂を混合することによって、カバー用組成物の曲げ剛性率を70～280MPaにするには、アイオノマー樹脂と他の樹脂（すなわち、グリシジル基変性熱可塑性エラストマー、無水マレイン酸変性熱可塑性エラストマー、エチレンと不飽和カルボン酸エステルと不飽和カルボン酸との三元共重合体）との比は、重量比で95：5～55：45が好ましい。

【0043】本発明において、カバーを形成するためのカバー用組成物の調製にあたっては、上記の基材樹脂に、必要に応じて、種々の添加剤、例えば、二酸化チタン、硫酸バリウムなどの顔料や、分散剤、老化防止剤、紫外線吸光剤、光安定剤などを添加することができる。

【0044】本発明においては、上記カバー用組成物の曲げ剛性率を70～280MPaに特定しているが、これは次の理由によるものである。すなわち、カバー用組成物の曲げ剛性率が70MPaより低い場合は、カバーが軟らかくなりすぎてスピン量が増加しすぎるため、飛距離が低下し、また耐カット性も低下し、逆にカバー用組成物の曲げ剛性率が280MPaより高い場合は、適切なバックスピン量が得られなくなって、コントロール性が悪くなり、またフィーリングも悪くなる。

【0045】本発明において、曲げ剛性率に関しては、カバーの曲げ剛性率とせず、カバー用組成物の曲げ剛性率としているが、これは一旦ボール成形をしてしまうと、現在の技術では、そのカバーから曲げ剛性率を測定することができず、曲げ剛性率の測定はカバー用組成物から試験片を作製して行わなければならないためである。このように、ゴルフボールのカバーからは曲げ剛性率の測定ができないけれど、カバーの曲げ剛性率も実質的にはカバー用組成物の曲げ剛性率と同じであると考えられる。また、上記カバー用組成物は基材樹脂が主成分を占め、それ以外には、顔料などの添加剤が必要に応じて少量添加されるだけなので、カバー用組成物の曲げ剛性率は実質的には基材樹脂の曲げ剛性率とほとんど同じであると考えられる。そして、本発明において、曲げ剛性率はカバー用組成物から熱プレス成形で約2mm厚のシートを作製し、そのシートを23℃で2週間保存後、ASTMD-747に基づいて測定したものである。

【0046】また、本発明において、カバー用組成物の硬度はショアーD硬度で40～60であることが好ましい。カバー用組成物の硬度がショアーD硬度で40より

低い場合は、カバーが軟らかくなりすぎてスピン量が増加しすぎるため、飛距離、耐カット性などが低下し、カバー用組成物の硬度がショアーD硬度で60より高い場合は、適切なバックスピン量が得られなくなって、コントロール性およびフィーリングが悪くなる。そして、本発明において、この硬度はカバー用組成物から熱プレス成形で約2mm厚のシートを作製し、そのシートを23℃で2週間保存後、それを3枚重ねてASTMD-240に基づきショアーD硬度計で測定したものである。

【0047】コア（固形センターと糸ゴム層とからなる糸巻きコア）にカバーを被覆する方法は、特に限定されるものではなく、通常の方法で行うことができる。例えば、カバー用組成物をあらかじめ半球殻状のハーフシェルに成形し、それを2枚用いてコアを包み、130～170℃で5～15分間加圧成形するか、または上記カバー用組成物を直接コア上に射出成形してコアを包み込む方法が採用される。カバーの厚みは通常1～4mm程度である。そして、カバー成形時、必要に応じて、ボール表面にディンプルの形成が行われ、また、カバー成形後、ペイント仕上げ、スタンプなども必要に応じて施される。

【0048】つぎに、本発明のゴルフボールの一例を図面を参照しつつ説明する。図1は本発明のゴルフボールの一例を模式的に示す断面図である。この図1において、1は内核ゴム部1aとその周囲を被覆する被覆層1bとからなる固形センターであり、上記内核ゴム部1aは油状物質を含有するゴム組成物の加硫成形物からなり、被覆層1bは耐油性物質で形成されていて、内核ゴム部1aの油状物質のブリードを防止する役割を担っている。

【0049】2は糸ゴム層で、この糸ゴム層2は上記固形センター1の周囲に糸ゴムを延伸状態で巻き付けることによって形成されたものであり、上記固形センター1とこの糸ゴム層2とによって糸巻きコアと呼ばれるコアが形成されている。3は上記コアを被覆するカバーであり、このカバー3の基材樹脂としてはアイオノマー樹脂が主成分として用いられ、そのカバー用組成物の曲げ剛性率は70～280MPaに調整されている。そして、3aはカバー3に設けたディンプルである。

【0050】上記ディンプル3aは、必要に応じて、あるいは所望とする特性が得られるように、適した個数、態様でカバー3に設けられるものであり、また、このゴルフボールには、必要に応じて、ボール表面にペイントやマーキングが施される。

【0051】

【発明の実施の形態】つぎに、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明する。ただし、本発明はそれらの実施例のみに限定されるものではない。

【0052】実施例1～8および比較例1～5

つぎの①～③に示す工程を経て、実施例1～8および比較例1～5のゴルフボールを作製した。

【0053】①糸巻きコアの作製

まず、表1～2に示す仕様でセンターA、B、C、D、Eを作製した。センターAおよびBは本発明の固形センターに属するものであって、表1に示すセンターAおよびBの欄の配合の内核ゴム部用ゴム組成物をそれぞれ金型に充填し、155℃で20分間圧縮成形加硫を行い、それぞれ直径28.2mmの内核ゴム部を作製し、それらの内核ゴム部にそれぞれ表2に示すセンターAおよびBの欄の配合の被覆層用ゴム組成物を厚さ1mmで被覆し、金型に入れ、155℃で15分間圧縮成形加硫を行って、外径30.2mmの固形センターを作製した。つまり、このセンターAおよびBを図1を参照しつつ説明すると、直径28.2mmの内核ゴム部1aの周囲を耐油性物質からなる厚さ1mmの被覆層1bが被覆することによって外径30.2mmの固形センター1が形成されている。

【0054】センターCは、本発明外の固形センターであって、表1のセンターCの欄に示す配合の内核ゴム部用ゴム組成物を金型に充填し、155℃で20分間圧縮成形加硫を行って作製したものである。このセンターCは、外径が30.0mmであり、油状物質〔ここでは、サンセン255ZJ（商品名）〕を含有しておらず、また被覆層も設けていない。つまり、このセンターCは従来使用の固形センターに相当するものである。

【0055】センターDは、本発明外の固形センターで*

*あって、表1のセンターDの欄に示す配合の内核ゴム部用ゴム組成物を金型に充填し、155℃で20分間圧縮成形加硫を行って作製したものである。このセンターDは、外径が30.0mmで、センターAのような被覆層を設けていない。

【0056】センターEは、従来使用の液体センターに相当するものであって、硫酸バリウムを水に分散させたペーストと該ペーストを包被する厚さ1.7mmの加硫天然ゴムのカバーゴムからなるものであり、その外径は28.1mmである。

【0057】なお、表中の各成分の配合量はいずれも重量部であり、これは以後の表においても同様である。また、表中に商品名などで示したものについては、表2の後にまとめてその詳細を示す。

【0058】そして、得られたセンターの物性を表2に示す。なお、物性中の圧縮歪および反撥弾性の測定方法は次の通りである。

【0059】圧縮歪：センターに500gの荷重をかけたときの歪量をハンディー圧縮試験機（カトーテック社製）で測定する。上記荷重負荷時の圧縮速度は0.2mm/sである。

【0060】反撥弾性：センターを23℃で254cmの高さからコンクリートブロック面に落下させた時のね返し高さを測定する。

【0061】

【表1】

	セ ン タ ー				
	A	B	C	D	E
内核ゴム部用ゴム組成物：					
ノーソレックス ※1	100	100	0	100	液体センター
サンセン255ZJ ※2	200	300	0	200	
JSR BR11 ※3	0	0	100	0	
硫 黄	2	2	10	2	
酸化亜鉛	5	5	5	5	
ステアリン酸	2	2	2	2	
硫酸バリウム	280	380	75	240	
ノクセラーCZ ※4	0	0	1.5	0	
ノクセラーTT ※5	0.8	0.8	0.2	0.8	
ノクセラーM ※6	0.8	0.8	0	0.8	
ノクセラーTBT-N ※7	1.2	1.2	0	1.2	
サンセラーTE-G ※8	0.4	0.4	0	0.4	

【0062】

【表2】

	セ ン タ ー				
	A	B	C	D	E
被覆層用ゴム組成物：					
JSR N230S ※9	100	100	—	—	—
酸化亜鉛	5	5	—	—	—
ステアリン酸	1.5	1.5	—	—	—
FEFブラック	20	20	—	—	—
FTブラック	30	30	—	—	—
DOP	10	10	—	—	—
ノクラックODA ※10	1.5	1.5	—	—	—
ノクセラーCZ	1.5	1.5	—	—	—
硫 黄	0.3	0.3	—	—	—
センター物性：					
内核ゴム部の直径 (mm)	28.2	28.2	—	—	—
センターの外径 (mm)	30.2	30.2	30.0	30.0	28.1
重 量 (g)	20.4	20.4	20.5	20.5	17.0
圧縮歪 (mm)	1.7	3.0	0.4	1.5	—
反撥弾性 (cm)	95	90	215	125	—

【0063】※1：ノーソレックス（商品名）

日本ゼオン（株）製ポリノルボルネンゴム

※2：サンセン255Z-I（商品名）

日本サン石油（株）製ナフテン系オイル

※3：ISR BR11（商品名）

日本合成ゴム（株）製ポリブタジエンゴム

【0064】※4：ノクセラーCZ（商品名）

大内新興化学工業（株）製加硫促進剤、N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジール・スルフェニアミド

※5：ノクセラーTT（商品名）

大内新興化学工業（株）製加硫促進剤、テトラメチルチウラム・ジスルフィド

※6：ノクセラーM（商品名）

大内新興化学工業（株）製加硫促進剤、2-メルカプトベンゾチアゾール

【0065】※7：ノクセラーTBT-N（商品名）

大内新興化学工業（株）製加硫促進剤、テトラブチルチウラム・ジスルフィド

※8：サンセラーTE-G（商品名）

三新化学工業（株）製加硫促進剤、ジエチル・ジチオカルバミン酸テルル

【0066】※9：ISR N2305（商品名）

日本合成ゴム（株）製アクリロニトリルブタジエンゴム

※10：ノクラックODA

大内新興化学工業（株）製の老化防止剤、アルキル化ジフェニルアミン

【0067】つぎに、それらのセンターの周囲に基材ゴ

ムが天然ゴム／低シスイソプレンゴム〔シェルIR-309（商品名）、シェル化学社製〕＝50／50（重量比）のブレンドゴム製の糸ゴムを延伸状態で巻き付けて糸ゴム層を形成し、外径39.5mmの糸巻きコアを作製した。

【0068】②カバー用組成物の調製

30 表3～5に示す組成の配合材料を二軸混練押出機によりミキシングして、ペレット状のカバー用組成物を得た。実施例1～4のカバー用組成物の配合を表3に、実施例5～8のカバー用組成物の配合を表4に、比較例1～5のカバー用組成物の配合を表5に示す。また、表中の各成分の配合量は前記同様に重量部によるものである。

【0069】押出条件はスクリュー径45mm、スクリュー回転数200rpm、スクリューL/D＝35であり、配合物は押出機のダイの位置で220～260℃に加熱された。得られたカバー用組成物について曲げ剛性率を測定した。その結果を表3～5に示す。曲げ剛性率の測定は、各カバー用組成物から熱プレス成形で約2mm厚のシートを作製し、そのシートを23℃で2週間保存後、ASTM D-747に基づいて行ったものである。また、カバーの硬度は、各カバー用組成物から熱プレス成形で約2mmのシートを作製し、そのシートを23℃で2週間保存後に3枚重ねて、ASTM D2240に基づきショアーD硬度計で測定したものである。表3～5には、ボールの作製にあたって使用したセンターの種類をA、B、C、D、Eの記号で示す。

【0070】ここで、比較例のゴルフボールのカバーに

用いるカバー用組成物のうち、特に比較の基準となるものについて説明しておく、比較例 1 は高剛性のアイオノマー樹脂のみを基材樹脂として用いたカバー用組成物であって、この比較例 1 のカバー用組成物は従来の標準的なアイオノマー樹脂カバー用の組成物に相当し、また*

*比較例 5 のカバー用組成物は標準的なバラタカバー用の組成物である。

【0071】

【表 3】

	実 施 例			
	1	2	3	4
セ ン タ ー	A	A	A	A
カバー用組成物：				
ハイミラン 1605 ※11	20	25	0	0
ハイミラン 1706 ※12	0	0	0	0
ハイミラン 1557 ※13	5	25	0	0
ハイミラン 1855 ※14	75	50	25	36
サーリン AD8511 ※15	0	0	25	24
サーリン AD8512 ※16	0	0	25	24
タフテック Z514 ※17	0	0	25	8
AR-201 ※18	0	0	0	8
二酸化チタン	2	2	2	2
硫酸バリウム	2	2	2	2
曲げ剛性率 (MPa)	150	220	170	170
硬 度 (ショアーD硬度)	56	58	51	53

【0072】

【表 4】

	実 施 例			
	5	6	7	8
セ ン タ ー	B	B	B	B
カバー用組成物：				
ハイミラン1605	0	0	20	0
ハイミラン1706	0	0	20	0
ハイミラン1855	0	30	30	20
サーリンAD8511	30	25	0	25
サーリンAD8512	30	25	0	25
タフテックZ514	25	20	0	0
AR-201	15	0	0	0
ニュークレルAN4212C ※19	0	0	30	0
ボンダインAX8390 ※20	0	0	0	30
二酸化チタン	2	2	2	2
硫酸バリウム	2	2	2	2
曲げ剛性率 (MPa)	130	185	150	150
硬 度 (ショアーD硬度)	47	55	54	52

【0073】

* * 【表5】

	比 較 例				
	1	2	3	4	5
セ ン タ ー	C	D	A	A	E
カバー用組成物：					
ハイミラン1605	50	20	0	50	バラタ カバー
ハイミラン1706	50	0	0	50	
ハイミラン1557	0	5	0	0	
ハイミラン1855	0	75	15	0	
ハイミランAM7316 ※21	0	0	85	0	
二酸化チタン	2	2	2	2	
硫酸バリウム	2	2	2	2	
曲げ剛性率 (MPa)	340	150	34	340	
硬 度 (ショアーD硬度)	63	56	37	63	

【0074】※11：ハイミラン1605 (商品名)

三井デュポンポリケミカル (株) 製のナトリウムイオン中和タイプのエチレン-メタクリル酸共重合体系アイオノマー樹脂、MI (メルトインデックス) = 2.8、曲げ剛性率 = 310 MPa

※12：ハイミラン1706 (商品名)

三井デュポンポリケミカル (株) 製の亜鉛イオン中和タイプのエチレン-メタクリル酸共重合体系アイオノマー樹脂、MI = 0.8、曲げ剛性率 = 約 260 MPa

50 ※13：ハイミラン1557 (商品名)

三井デュポンポリケミカル（株）製の亜鉛イオン中和タイプのエチレン-メタクリル酸共重合体系アイオノマー樹脂、MI=5.0、曲げ剛性率=約230MPa

【0075】※14：ハイミラン1855（商品名）

三井デュポンポリケミカル（株）製の亜鉛イオン中和タイプのエチレン-ブチルアクリレート-メタクリル酸三元共重合体系アイオノマー樹脂、MI=1.0、曲げ剛性率=約90MPa

※15：サーリンAD8511（商品名）

デュポン社製の亜鉛イオン中和タイプのエチレン-メタクリル酸共重合体系アイオノマー樹脂、MI=3.4、曲げ剛性率=約220MPa

※16：サーリンAD8512（商品名）

デュポン社製のナトリウムイオン中和タイプのエチレン-メタクリル酸共重合体系アイオノマー樹脂、MI=4.4、曲げ剛性率=約280MPa

【0076】※17：タフテックZ514（商品名）

旭化成工業（株）製のスチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体水素添加物のメタクリル酸グリシジル付加物、JIS-A硬度=65、スチレン含量約20重量%、ブタジエン水素添加物含量約80重量%、メタクリル酸グリシジル含量約1重量%

【0077】※18：AR-201（商品名）

三井デュポンポリケミカル（株）製のエチレン-エチルアクリレート共重合体の無水マレイン酸によるグラフト変性物、JIS-A硬度=51

※19：ニュークレルAN4212C（商品名）

三井デュポンポリケミカル（株）製のエチレン-イソブチルアクリレート-メタクリル酸三元共重合樹脂〔重合組成比：76/20/4（重量比）〕、MI=12、ショアーD硬度=30

※20：ボンダインAX8390（商品名）

住友化学工業（株）製のエチレン-エチルアクリレート-無水マレイン酸三元共重合体、MI=7.0、ショアーD硬度=14、エチルアクリレート+無水マレイン酸含量=32%（そのうち、無水マレイン酸1~4%）

評価基準：

- ：カット傷の発生なし
- △：小さなカット傷の発生あり
- ×：大きなカット傷の発生あり
- ××：使用に耐えないほどの大きなカット傷の発生あり

【0084】また、フィーリング（打球感）およびコントロール性は、トッププロ10人による実打テストで評価した。フィーリングの評価にあたっては、ウッド1番クラブを使用し、コントロール性の評価にあたってはピッチングウェッジとサンドウェッジを使用した。評価基準

フィーリング（打球感）：

- ：良い。衝撃力が小さく、軽くソフトなフィーリングである。
- △：やや悪い。
- ×：悪い。衝撃力が大きく、硬いフィーリングであるか、または重く、ク

*※21：ハイミランAM7316（商品名）

三井デュポンポリケミカル（株）製の亜鉛イオン中和タイプのエチレン-ブチルアクリレート-メタクリル酸三元共重合体アイオノマー樹脂、MI=1.5、曲げ剛性率=24MPa

【0078】③ボールの作製：前記②のカバー用組成物から半球殻状のハーフシェルを成形し、それを2枚用いて前記①の糸巻きコアを包み、ボール用の金型内で150℃で10分間プレス成形し、ペイントを塗装して、外径42.7mmのゴルフボールを作製した。

【0079】得られたゴルフボールの重量、コンプレッション、初速、飛距離（キャリー）およびスピンを測定し、耐久性、耐カット性、フィーリング（打球感）およびコントロール性を調べた。その結果を表6~8に示す。

【0080】コンプレッションの測定はPGA方式によるものであり、初速はR&A初速測定法によるものである。飛距離はツルーテンパー社製スイングロボットにウッド1番クラブを取り付け、ボールをヘッドスピード45m/sで打撃して測定し、スピンは上記ツルーテンパー社製スイングロボットにアイアン9番クラブを取り付け、ボールをヘッドスピード34m/sで打撃し、打撃されたボールに付された印を高速カメラで撮影することによって測定した。

【0081】また、耐久性は、ツルーテンパー社製スイングロボットにウッド1番クラブを取り付け、ボールをヘッドスピード45m/sで打撃し、破壊が生じるまでの打撃回数を調べ、比較例5の耐衝撃回数（破壊が生じるまでの打撃回数）を100とした時の指数で表示した。

【0082】そして、耐カット性は、ツルーテンパー社製スイングロボットにピッチングウェッジを取り付け、ボールをヘッドスピード30m/sでトップ打ちして、カット傷の発生状況を調べることによって行った。その評価結果は、下記の評価基準により表示する。

【0083】

※準は次の通りである。評価結果を表中に表示する際も同様の記号で表示しているが、その場合は評価にあたった10人のうち8人以上が同じ評価を下したことを示している。

【0085】

ラブのフェースにくっつきすぎる。

【0086】

コントロール性：

○：良い。アイアンでスピンのかかり易く、ボールが止まりやすい。

×：悪い。

【0087】表6に実施例1～4のボール物性を示し、*ものである。
表7に実施例5～8のボール物性を示し、表8に比較例
1～5のボール物性を示す。なお、これらのボール物性
は、いずれも製造から3カ月後のボールについて調べた*

【0088】

【表6】

	実 施 例			
	1	2	3	4
ボール物性：				
重 量 (g)	45.4	45.4	45.3	45.3
コンプレッション (PGA)	84	87	85	85
初 速 (フィート/秒)	251.6	252.1	251.8	251.8
飛距離 (ヤード)	224	226	225	225
スピン (rpm)	8450	8350	8400	8400
耐カット性	○	○	○	○
耐久性	260	240	260	260
フィーリング (打球感)	○	○	○	○
コントロール性	○	○	○	○

【0089】

※ ※【表7】

	実 施 例			
	5	6	7	8
ボール物性：				
重 量 (g)	45.4	45.4	45.3	45.3
コンプレッション (PGA)	83	86	84	84
初 速 (フィート/秒)	251.4	251.9	251.6	251.8
飛距離 (ヤード)	224	226	225	225
スピン (rpm)	8550	8350	8500	8500
耐カット性	○	○	○	○
耐久性	300	250	275	280
フィーリング (打球感)	○	○	○	○
コントロール性	○	○	○	○

【0090】

【表8】

	比 較 例				
	1	2	3	4	5
ボール物性：					
重 量 (g)	45.3	45.3	45.4	45.4	45.3
コンプレッション (PGA)	9 5	8 1	6 7	9 5	8 5
初 速 (フィート/秒)	253.0	249.2	247.0	251.3	251.2
飛距離 (ヤード)	2 2 6	2 1 5	2 1 0	2 1 8	2 1 7
スピン (r p m)	5800	8450	10000	5600	8500
耐カット性	○	○	××	○	××
耐久性	1 5 0	2 6 0	8 5	1 5 0	1 0 0
フィーリング (打球感)	×	△	×	×	○
コントロール性	×	○	○	×	○

【0091】表6～7に示す実施例1～8のボール物性と表8に示す比較例1～5のボール物性との対比から明らかなように、実施例1～8は、飛距離が224～226ヤードであって、飛距離に関して比較の基準となる比較例1（すなわち、センターとして一般的な固形センターを用い、カバーの基材樹脂として高剛性のアイオノマー樹脂のみを用いたゴルフボール）とほぼ同等の飛距離を示し、飛行性能が優れていた。また、実施例1～8は、スピン量が多く、フィーリング（打球感）やコントロール性が優れており、それらに関して比較の基準となる比較例5（すなわち、液体センターとバラタカバーを用いたゴルフボール）と同等の優れたフィーリングとコントロール性を有し、しかも耐久性、耐カット性が優れていた。

【0092】これに対して、センターC（すなわち、一般的な固形センター）を用い、カバーの基材樹脂として高剛性のアイオノマー樹脂のみを用いた比較例1は、飛距離が大きく、飛行性能は優れているものの、フィーリングおよびコントロール性が悪かった。

【0093】また、センターD（すなわち、油状物質を含有するゴム組成物の加硫成形物からなるが、本発明のような耐油性物質からなる被覆層を設けていないセンター）を用いた比較例2は、油状物質がブリードした影響で、実施例1に比べてコンプレッションが低くなり（すなわち、ボールが軟らかくなり）、また、ボール初速も

低下して、飛距離が小さくなり、さらに、フィーリングもやや劣っていた。

【0094】また、実施例1～4と同様にセンターA（すなわち、油状物質を含有するゴム組成物の加硫成形物からなる内核ゴム部の周囲に耐油性物質からなる被覆層を設けた固形センター）を用いても、カバーの曲げ剛性率が低すぎる比較例3は、初速、飛行性能、耐カット性、フィーリングが悪く、また、同様にセンターAを用いても、カバーの曲げ剛性率が高めである比較例4は、スピンが少なく、フィーリング、コントロール性が悪かった。

【0095】

【発明の効果】以上説明したように、本発明は、フィーリングやコントロール性が優れ、かつ飛行性能、耐久性、耐カット性などが優れたゴルフボールを提供することができた。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係るゴルフボールの一例を模式的に示す断面図である。

【符号の説明】

- 1 固形センター
- 1 a 内核ゴム部
- 1 b 被覆層
- 2 糸ゴム層
- 3 カバー

【図 1】

